

QUIMICA FISICA I

PROGRAMA

1968

Prof. Ing. J. Kun
Lic. E. Timmermann

- 1.- El equilibrio termodinámico: su significado en los sistemas macroscópicos. Factores que determinan las propiedades de los sistemas en equilibrio: las dos maneras de cambiar el estado. El equilibrio térmico: la temperatura y sus escalas empíricas. Ecuaciones de estado. Transformaciones cuasiestáticas y reversibles, y de la velocidad de relajación. El trabajo macroscópico: diferencial no exacto en general. El calor intercambiado: capacidades caloríficas; calores específicos medios y a temperatura determinada.
- 2.- El Primer Principio: ciclos, el perpetuum mobile de primera especie, la energía interna. Antecedentes históricos sobre el concepto de calor y la transformación recíproca de calor y trabajo. Expresión diferencial del calor. Calor latente. La energía interna del gas ideal (ley de Joule). Termoquímica. Ley de Hess. Ley de Kirchhoff.
- 3.- Las formas diferenciales lineales: su integrabilidad en el caso de más de dos variables: alcanzabilidad de un punto a partir de otro. Comportamiento de los sistemas térmicamente homogéneos en el caso de procesos cuasiestáticos naturales: enunciado correspondiente en el Segundo Principio. La entropía y la temperatura absoluta y sus propiedades emergentes de dicho enunciado. Aditividad de la ~~energía~~ entropía y paradoja de Gibbs. Los postulados de Clausius y Thomson: el perpetuum mobile de segunda especie, uniformidad de la entropía; el diagrama entrópico.
- 4.- La entalpía. La energía libre: concepto, y aplicación al gas ideal y al gas de Van der Waals. El potencial termodinámico. Las fórmulas de Maxwell. Deducciones de relaciones termodinámicas a partir del Primer Principio y del Segundo para procesos cuasiestáticos. Uso del Jacobiano. Equivalencia de áreas en diagramas de Clapeyron y entrópico. Dependencia de los calores específicos con respecto a la presión y al volumen; diferencia entre calores específicos y presión y a volumen constante; coeficiente del efecto Joule-Thomson: aplicación de dichas relaciones al gas ideal y al gas de Van der Waals.
- 5.- Irreversibilidad: ejemplos en sistemas aislados. El Segundo Principio para procesos irreversibles. La desigualdad de Clausius. El trabajo máximo.
- 6.- Las propiedades extensivas. Las propiedades parciales molares: definición y re-

- laciones con las propiedades extensivas. Ecuación diferencial para las propiedades parciales molares. Expresión de las mismas en función de las propiedades extensivas molares. Caso binario y representación gráfica. Caso del potencial termodinámico: ecuación de Gibbs-Duhem. La fugacidad: su definición y su aplicación en la determinación del equilibrio entre fases. Caso de un gas puro. Variación de la fugacidad con la temperatura y la presión. La fugacidad parcial. La solución ideal de gases ideales. Condiciones de idealidad en función de volumen y de la entalpía. Condición de idealidad en función de las fugacidades. La actividad: definición y estados de referencia.
- 7.- El equilibrio termodinámico: condiciones de estabilidad. Caso del sistema aislado. Caso del sistema a presión y temperaturas dadas. Aplicación a la presión de equilibrio de un gas ideal y al equilibrio de un sistema de gases ideales diatérmicamente separados. Equilibrio entre fases. Requisitos para la estabilidad del equilibrio termoelástico y para la estabilidad del equilibrio entre fases. El equilibrio químico: la ecuación del equilibrio en función de fugacidades, presiones parciales, fracciones molares y actividades. La ley de Van't Hoff. La regla de las fases.
- 8.- La afinidad química: evolución histórica del concepto; el principio del "trabajo máximo". La afinidad según Gibbs y Helmholtz. La ecuación de Gibbs-Helmholtz. Su integración y las ideas de Nerst. La variación de entropía en el cero absoluto. La forma de Planck para el Tercer Principio. La inalcanzabilidad del cero absoluto. Cálculo de entropías según el Tercer Principio. Entropías no nulas en el cero absoluto: su explicación estadística.
- 9.- La fórmula de Clausius y Clapeyron: aplicación al equilibrio entre fases de un componente puro. La curva de tensión de vapor. La fórmula de Gibbs y Kononov, y sus consecuencias sobre el comportamiento de las soluciones binarias. Azeótropos.
- 10.- La teoría estadística y de la termodinámica. Sistemas a que se aplica: fluctuaciones. El postulado de la esperanza matemática. El postulado de la equiprobabilidad de los microestados y su fundamentación. La distribución microcanónica y la distribución macrocanónica. La distribución más probable como distribución dominante. La distribución canónica. La suma de estados. Fórmulas estadísticas para las variables termodinámicas.
- 11.- La teoría estadística de los gases: el gas ideal. Pasaje de la estadística clásica a la estadística cuántica. El gas real: los coeficientes viriales. Relación del segundo coeficiente virial con las fuerzas intermoleculares. La ecuación de Van der Waals como aproximación estadística. La ley de los estados correspondientes. Otras ecuaciones de estado para los gases reales. La rotación y la vibración en los gases poliatómicos: orto y para-hidrógeno.

12.-La teoría estadística de las soluciones líquidas: el modelo cuasicristalino. Hipótesis sobre volúmenes molares y alcance de las fuerzas intermoleculares. La suma de estados de configuración. La solución ideal y la solución regular estadísticas: potencial termodinámica molar; potenciales químicos; fugacidades parciales. La miscibilidad parcial. La solución diluida estadística y la ley de Henry. Eutécticos y peritécticos: necesidad termodinámica de su existencia. Soluciones ternarias ideales y regulares estadísticas. Teorías aproximadas de soluciones heteromegéticas. Las propiedades coligativas: deducción termodinámica de las relaciones para el descenso crioscópico, y ascenso ebulloscópico, la presión osmótica y el descenso de la tensión de vapor.
